

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **Hideo OTSUKA et al.**

Serial Number: **Not Yet Assigned**

Filed: **July 29, 2003**

Customer No.: 23850

For: **ELECTRODEPOSITED COPPER FOIL AND ELECTRODEPOSITED COPPER
FOIL FOR SECONDARY BATTERY COLLECTOR**

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents
P. O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

July 29, 2003

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

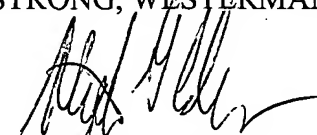
Japanese Appln. No. 2002-224471, filed on August 1, 2002

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,
ARMSTRONG, WESTERMAN & HATTORI, LLP


Stephen G. Adrian
Reg. No. 32,878

Atty. Docket No.: 030908
Suite 1000, 1725 K Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
Tel: (202) 659-2930
Fax: (202) 887-0357
SGA/yap

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月 1日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-224471

[ST.10/C]:

[JP2002-224471]

出 願 人

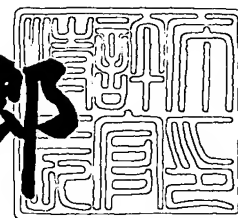
Applicant(s):

古河テクノリサーチ株式会社
古河サーキットフイル株式会社

2003年 7月 3日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3052698

【書類名】 特許願

【整理番号】 FCF0-001

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B32B 15/01

【発明者】

 【住所又は居所】 栃木県今市市荊沢 6 0 1 番地の 2 古河サーキットフ
 イル株式会社内

 【氏名】 大塚 英雄

【発明者】

 【住所又は居所】 栃木県今市市荊沢 6 0 1 番地の 2 古河サーキットフ
 イル株式会社内

 【氏名】 鈴木 昭利

【特許出願人】

 【識別番号】 300062979

 【氏名又は名称】 古河テクノリサーチ株式会社

 【代表者】 御館 守

 【電話番号】 045-320-4460

【特許出願人】

 【識別番号】 591056710

 【氏名又は名称】 古河サーキットフイル株式会社

 【代表者】 久守 猛

 【電話番号】 0288-22-4911

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 112082

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電解銅箔および二次電池集電体用電解銅箔

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電解銅箔析出面の表面粗さが、常温での結晶組織が 10 点平均粗さ Rz にして、 $2.5\mu\text{m}$ より小さい微細結晶でありながら、素地山の最小ピーク間距離が $5\mu\text{m}$ 以上であり、常温抗張力が 40kg/mm^2 以下であり、且つ 130°C 、15 時間熱処理後の常温抗張力の低下が 15 % 以内であり、熱軟化しないことを特徴とする電解銅箔。

【請求項 2】 常温の伸び率が $35\mu\text{m}$ 厚さにおいて 14 % 以上であり、常温から 200°C までの高温雰囲気中での伸び率が増大傾向にあることを特徴とする請求項 1 記載の電解銅箔。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載の電解銅箔を二次電池集電体用の銅箔として用いることを特徴とする二次電池集電体用銅箔。

【請求項 4】 前記の二次電池がリチウムイオン二次電池である請求項 1、2 または 3 に記載の電解銅箔。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は電解銅箔析出面の表面粗さが非常に平滑であり、且つ結晶組織が非常に微細でありながら、常温抗張力が高すぎず、伸び率に優れ、熱処理後も熱軟化せずに安定した強度を維持し、高温雰囲気中에서도伸び率が高い電解銅箔と、この電解銅箔からなる二次電池の集電体用銅箔に関するものである。

更に、充放電サイクルを長寿命化し、過充電時でも破断し難い二次電池の集電体用銅箔に関するものである。

【0002】

【従来技術】

近年、携帯電話、ビデオカメラ等の電子機器の小型化に伴い、エネルギー密度の高い二次電池が要求されている。とりわけリチウムイオン二次電池はエネルギー密度が高く、充放電サイクル特性に優れ、且つ軽量という優れた特性を有する

ため、広く使われるようになってきている。リチウムイオン二次電池の負極集電体としては、一般に銅箔が使用されており、その表面にペースト状に加工された炭素粉等の負極活物質を塗布、乾燥した後、ロール圧延等でプレス平坦化して作製される。更にセパレート材と正極活物質を塗布したアルミ箔と共に巻き回されてリチウムイオン二次電池が製造されている。

【 0 0 0 3 】

負極集電体に使用する銅箔には圧延加工を施して箔状とした圧延銅箔と硫酸銅を主成分とする溶液を電解して、チタン或いは S U S 製の回転する陰極上に銅を析出させ、これを連続的に引き剥がして製造する電解銅箔がある。

【 0 0 0 4 】

これまで、リチウムイオン二次電池の負極集電体電極用銅箔には、圧延銅箔を使用するが多かった。しかし、リチウムイオン二次電池の負極集電体電極用電極に使用される厚みが $10\mu\text{m}$ 前後の圧延銅箔は高価であり、しかも再結晶しているために、引張り強さが極端に小さくなるため炭素等の負極活物質を塗布、乾燥後ロール圧延等で圧着する製造工程でのハンドリング性が悪く、シワが発生しやすく、ときには、破断するケースがあった。また、圧延で製造される銅箔の幅は通常 60cm 程度であり、製造時の能率が悪いといった欠点もあった。

【 0 0 0 5 】

これに対して、電解銅箔は、再結晶した極端に引張り強さが落ちた圧延銅箔に比べて引張り強さが大きいためハンドリング性に優れ、更に通常 100cm 以上の幅の銅箔を製造することが可能であり、生産性を向上できることから、圧延銅箔に比較して安価であり最近では、圧延銅箔に代えて電解銅箔を採用しようとする試みが多くなってきている。

【 0 0 0 6 】

しかし、従来の電解銅箔の析出面は柱状の結晶組織であり、電解銅箔析出面の表面粗さが粗いため、炭素粉等の負極活物質との接触部分が少なく、接触抵抗が大きく、充放電サイクル寿命が短いことがわかったため、結晶組織を微細化し、電解銅箔析出面の表面粗さを圧延銅箔のように小さくした電解銅箔が開発され、リチウムイオン二次電池用として採用されてきている。

【 0 0 0 7 】

結晶組織を微細化し、電解銅箔析出面の表面粗さを小さくした電解銅箔としては、特開平 7-188969、特開平 8-53789、特開 2000-182623 公報に開示されている。これらに開示された電解銅箔の特性は各種添加剤、電解液組成、電解液温度、電解液流速、電流密度等を制御することによって電解銅箔析出面の表面粗さを小さくしている。

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

ところで二次電池における重要な特性の一つに充放電サイクル寿命と過充電特性があり、更なる特性向上が求められている。充放電サイクル寿命とは充放電を繰り返すと膨張収縮によるストレスなどによって集電体（銅箔）と活物質との接触が悪くなり、一部の活物質が充放電に利用できない電気伝導度になって容量の劣化を引き起こすものである。過充電特性とは、過充電が行われた際、集電体（銅箔）の経時的劣化による亀裂や破断が発生しないことを要求するものである。

【 0 0 0 9 】

結晶組織を微細化し、表面粗さを小さくした前記特開平 7-188969、特開平 8-53789、特開平 2000-182623 の各公報に記載の電解銅箔は、これまでの圧延銅箔より優れてはいるが、充放電サイクル寿命、過充電特性の面で市場の要求に対して十分とはいえない状況にある。

【 0 0 1 0 】

即ち、リチウムイオン二次電池用負極電極集電体として使用される電解銅箔の条件を検討すると、

1. 表面の平滑性について：前記 3 つの公報で開示されている電解銅箔の表面は、十点平均粗さ R_z は $2.5 \mu m$ よりも小さいものの、電子顕微鏡でその表面を観察すると平均粒径は 0. 数 μm の微細な結晶粒子が電解銅箔析出面に均一に露出、密集しており、平滑性が十分ではない。そして、平均粒径 0. 数 μm の結晶粒子が表面に露出、密集しているので、それを素地山とすると、そのピーク間距離は粒径と同じ 0. 数 μm である。このように、凹凸のある電解銅箔の表面では、炭素粉等の負極活物質との接触が悪く、容量の劣化、充放電サイクル寿命の低

下を招く。なお、十点平均粗さ R_z は J I S - B - 0 6 0 1 に基づいて、表面粗さ計で測定した値である。

【 0 0 1 1 】

2. 常温抗張力について：前記 3 つの公報で開示されている電解銅箔は全て 50 kg/mm^2 以上であり非常に硬い。一般に結晶組織の平均粒径が 0. 数 μm の微細結晶で、十点平均粗さ R_z が $2.5 \mu\text{m}$ 以下の銅箔の場合、常温抗張力は非常に高く硬い箔になる。銅箔が硬いため、活物質塗布後に実施されるロール圧延等のプレス平坦化工程で活物質表面に合うような銅箔の変形が十分に起こらず、活物質との接触が悪く、容量の劣化、充放電サイクル寿命の低下を招く結果となる。なお、一般に、抗張力と硬さは比例関係にあることは周知である。

【 0 0 1 2 】

3. 常温での伸び率について：前記 3 つの公報で開示されている電解銅箔の伸び率は全て 1 1 % 以下である。このように伸び率が低いため、活物質塗布後に実施されるロール圧延等のプレス平坦化工程で銅箔にストレスがかかり、銅箔に亀裂が入り、容量の劣化、充放電サイクルの低下を招く。

【 0 0 1 3 】

4. 非再結晶性について：特開平 2 0 0 0 - 1 8 2 6 2 3 記載の電解銅箔は 1 3 0 °C くらいで再結晶する箔である。このため、圧延銅箔と同様に熱軟化により抗張力が極端に低下し、活物質塗布、加熱乾燥時の伸びシワや箔切れが発生する。また再結晶組織界面に沿って亀裂が入り、容量の低下、充放電サイクル寿命の低下を招く。

【 0 0 1 4 】

5. 1 8 0 °C 高温雰囲気中の伸び率について、特開平 8 - 5 3 7 8 9 実施例 2 に記載の電解銅箔は 1 8 0 °C 高温雰囲気中の伸び率が $35 \mu\text{m}$ 厚で 9. 5 % であり、通常の電解銅箔よりも低く、更に常温での伸び率よりも低下する傾向にある。このため、過充電特性テストにおいて、過充電時の発熱による膨張ストレスに耐えられず、銅箔に亀裂が発生する欠陥がある。一方、過充電特性テストで銅箔に亀裂が入らなかった、特開平 7 - 1 8 8 9 6 9 および特開平 2 0 0 0 - 1 8 2 6 2 3 記載の電解銅箔は高温雰囲気中での伸び率の方が常温での伸び率より高くな

る傾向にある。

【0015】

そこで本発明者らは表面粗さの小さい電解銅箔を提供することを目的として前記各公報で開示された電解銅箔の欠陥等を改良すべく鋭意検討を重ねた結果、充放電サイクル寿命および過充電特性に影響する銅箔の特性として十点平均粗さ R_z では表せない表面の平滑性、常温抗張力、伸び率、非再結晶性、高温雰囲気中の伸び率が重要であることを見出し、二次電池特性において最も効果の高い銅箔を得ることに成功した。

【0016】

【課題を解決するための手段】

本発明請求項1に係る電解銅箔は、電解銅箔析出面の表面粗さが、常温での結晶組織が10点平均粗さ R_z にして、 $2.5\mu\text{m}$ より小さい微細結晶でありながら、素地山の最小ピーク間距離が $5\mu\text{m}$ 以上であり、常温抗張力が $40\text{kg}/\text{mm}^2$ 以下であり、且つ 130°C 、15時間熱処理後の常温抗張力の低下が15%以内であり、熱軟化しないことを特徴とするものである。

【0017】

本発明請求項2に係る電解銅箔は、前記請求項1記載の電解銅箔常温であって、その伸び率が $35\mu\text{m}$ 厚さにおいて14%以上であり、常温から 200°C までの高温雰囲気中での伸び率が増大傾向にあることを特徴とするものである。

【0018】

本発明請求項3に係る電解銅箔は、前記請求項1または2記載の電解銅箔を二次電池集電体用の銅箔として用いることを特徴とするものである。

【0019】

本発明請求項4に係る電解銅箔は、前記の二次電池がリチウムイオン二次電池であることを特徴とする電解銅箔である。

【0020】

本発明電解銅箔は、電解銅箔析出面に平均粒径0.数 μm の微細な結晶粒子が露出しておらず、非常に平滑であるため、活物質との接触が良好になり、且つ結晶組織が非常に微細でありながら常温抗張力が高すぎないため、活物質に沿って

集電体が十分に変形し、活物質と集電体との接触を良好に保つことができ、常温での伸び率が高いため、活物質塗布後に実施されるロール圧延等のプレス平坦化工程での銅箔の亀裂を防ぐことができ、更に、再結晶しないため、充放電サイクル寿命特性に優れると共に、高温雰囲気中での伸び率が高く、温度上昇と共に増大する。そのため、かかる電解銅箔を採用することにより過充電特性に優れた二次電池集電体用電解銅箔を提供することができる。

【 0 0 2 1 】

本発明に係る電解銅箔はその析出面の表面粗さが10点平均粗さR_zにして、2.5 μ mより小さいながら、他の表面粗さが小さい電解銅箔のように析出面に平均粒径0.1 μ mの微細な結晶粒子が露出しておらず、素地山のピーク間距離が5 μ m以上あり、非常に平滑であることから、活物質と集電体との接触性が良く、電気伝導度が大きくなって、充放電サイクル寿命に優れたものになる。

【 0 0 2 2 】

十点平均粗さR_zが小さくても、平均粒径0.1 μ m以上の結晶粒子が表面に露出して、集電体表面に凹凸がある場合には、炭素粉である活物質と集電体の接触点が少なくなり接触抵抗が大きくなる。これに充放電を繰り返すと、膨張収縮に伴うストレス等により集電体と活物質のとの距離が徐々に大きくなり、一部の活物質が充放電に利用できない電気伝導度になって容量の劣化が起きる。

【 0 0 2 3 】

従って、電解銅箔析出面の表面粗さが10点平均粗さR_zにして2.5 μ mより小さいだけでなく、析出面に平均粒径0.1 μ mの微細な結晶粒子が露出しておらず、素地山のピーク間距離が5 μ m以上であることを要する。素地山のピーク間距離が5 μ mよりも小さいと、前述したように負極活物質との接触点が少なくなり、十分な接触抵抗を得ることができないためである。

【 0 0 2 4 】

また、本発明に係る電解銅箔は、結晶組織が非常に微細でありながら常温抗張力が40 kg/mm²以下であるため、銅箔自体が軟らかい。

【 0 0 2 5 】

一般的に、平面状集電体の表面に電極構成物質層が形成されてなる電極は、活

物質とバインダーとを含有する電極電極構成物質層が集電体の表面に塗布され、その後ロール圧延等でプレスされて作製される。このプレス工程は、電極を所定の密度に圧縮する作用と、適切な導電性を有するように活物質粒子間を接近させる作用とを有する。プレス工程を経た電極は活物質粒子間、および活物質と集電体との接触性が良くなり、電気伝導度が大きくなる。更に、十分な電池特性を得るには、活物質粒子間、および活物質と集電体の距離を小さくすると共に、集電体の形状が活物質表面の形状に合わせて変形することが重要である。活物質表面に沿って集電体に変形した場合には、活物質と集電体との接触性が更に良くなり、電気伝導度が更に大きくなり、充放電サイクル特性が向上する。

【 0 0 2 6 】

このためには、常温抗張力が 40 kg/mm^2 以下であることが必要で、常温抗張力が 40 kg/mm^2 を越えると銅箔自体の軟らかさが不足し、活物質塗布後に実施されるロール圧延等のプレス平坦化処理で活物質表面に沿った銅箔の変形が十分に起こらないため、活物質との接触が悪くなり、容量の劣化、充放電サイクル寿命が低下するため好ましくない。

【 0 0 2 7 】

また本発明に係る電解銅箔は、常温の伸び率が $35 \mu\text{m}$ 厚さにおいて 14% 以上であることが望ましい。

【 0 0 2 8 】

また本発明に係る電解銅箔は 130°C 、 15 時間熱処理後の常温抗張力の低下が 15% 以内であり、再結晶しないため、充放電サイクル特性と生産性に優れることを特徴とする。

【 0 0 2 9 】

従来、二次電池の集電体用銅箔に使用されてきた圧延銅箔や、一部の電解銅箔は 100 数十 $^\circ\text{C}$ で再結晶するため、集電体にした場合、抗張力が経時的に低下し、充放電に伴う活物質の膨張収縮によって、集電体用銅箔に亀裂や破断が発生し、容量の低下、充放電サイクル寿命の低下を招き、特に再結晶組織界面に沿って亀裂が入りやすい。

【 0 0 3 0 】

また、再結晶後は抗張力が極端に小さくなるため負極活物質を塗布、乾燥後圧着する製造工程でのハンドリング性が悪く、シワが発生しやすく、ときには、破断するケースがあり、二次電池の集電体用銅箔は再結晶しないことが要求されていた。本発明電解銅箔は再結晶しないために亀裂や破断が発生せず、充放電サイクル寿命が長期にわたり、ハンドリング性も優れている。電解銅箔の130℃、15時間熱処理後の常温抗張力の低下を15%以内と規定したのはこれらの条件を満足するためである。

【0031】

この伸び率が低いと、活物質塗布後に実施されるロール圧延等のプレス平坦化工程でストレスがかかり、銅箔に亀裂が入り、容量の劣化、充放電サイクルの低下を招く。従って、電解銅箔の常温伸び率は14%以上であることが望ましい。

【0032】

また、本発明に係る電解銅箔は、常温から200℃までの高温雰囲気中での伸び率が増大傾向にあり、且つ180℃雰囲気中の伸び率が35 μ m厚さにおいて18%以上とすることにより、二次電池において過充電特性に優れたものとなり好ましい。

【0033】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の一実施形態と比較例を示す。なお、本発明はこれらの実施形態に限定されるものではない。

【0034】

実施例1

硫酸銅五水和物280g/l、硫酸100g/l、塩素イオン35ppmを含む硫酸酸性硫酸銅電解液に平均分子量3000の低分子量ゼラチン7ppm、ヒドロキシエチルセルロース3ppm、1-メルカプト3-プロパンスルホン酸ナトリウム1ppmを添加し、電解液温度55℃、流速0.3m/分、電流密度50A/dm²の条件で、製箔した。この時電解液は、電解槽に入る前に活性炭処理塔を通り、電解が終了して電解槽から出た電解液を沸騰させる処理をした後、銅濃度、遊離の硫酸濃度、塩素イオン濃度を希望する濃度に調整して再度電解に供する

サイクルとした。これによって、箔特性測定用の厚さ $35\ \mu\text{m}$ と二次電池電極用の厚さ $12\ \mu\text{m}$ の電解銅箔を製箔した。

【0035】

得られた厚さ $35\ \mu\text{m}$ の電解銅箔を用いて箔の特性試験を表1の項目について実施した。その結果を表1に示す。表面粗さ R_z は J I S - B - 0 6 0 1 に基づき、(株)小坂研究所製 SE-3C 型表面粗さ計で測定した。また、素地山のピーク間距離は電子顕微鏡で倍率 2 0 0 0 倍にて撮影した写真から測定した。常温および 180°C と 200°C 高温雰囲気中および、 150°C で 15 時間熱処理後の抗張力、伸び率は I P C - T M - 6 5 0 に基づいて測定した。なお、常温の抗張力、伸び率は、製箔直後に測定すると、電解時の歪が残っているので高く出る傾向があるため、常温で 3 日放置後に測定した。

【0036】

また、 $12\ \mu\text{m}$ 厚の電解銅箔の方を $1\ \text{g/l}$ 濃度の CrO_3 水溶液に 5 秒間浸漬して、クロメート処理を施し、水洗乾燥させた。なお、ここではクロメート処理を行ったが、ベンゾトリアゾール系処理、或いはシランカップリング剤処理を行ってもよいことは勿論である。

【0037】

このようにして得られた $12\ \mu\text{m}$ 厚の電解銅箔を用いて二次電池の負極を次のようにして作製した。負極活物質としては石油ピッチを焼成した粗粒状のピッチコークスを平均粒径 $20\ \mu\text{m}$ の粉末とし、不活性ガス中で 1000°C にて焼成して不純物を除去して得たコークス材料粉末 90 重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを 10 重量部の割合で混合して負極合剤を調整した。次いで、この負極合剤を溶剤である N-メチル 2-ピロリドンに分散させてスラリーにし、電解銅箔の両面に塗布し、乾燥後ローラープレス機で圧縮成形し、帯状にして負極を得た。この帯状負極は成形後の負極合剤の膜厚が両面ともに $90\ \mu\text{m}$ で同一であり、その幅は $55.6\ \text{mm}$ 、長さは $551.5\ \text{mm}$ に形成した。次に正極は、 LiCoO_2 を正極活物質とし、それを 91 重量%、導電材としてグラファイトを 6 重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを 3 重量%の割合で混合して正極合剤を作製し、これを N-メチル 2-ピロリドンに分散してスラリー状とした。

【 0 0 3 8 】

次にこのスラリーを厚み $20\ \mu\text{m}$ の帯状のアルミニウムからなる正極集電体の両面に均一に塗布し、乾燥後ローラプレス機で圧縮成形して厚さ $160\ \mu\text{m}$ の帯状正極を得た。この帯状正極は成形後の正極合剤の膜厚が表面ともに $70\ \mu\text{m}$ であり、その幅は $53.6\ \text{mm}$ 、長さは $523.5\ \text{mm}$ に形成した。このようにして作製した帯状正極と帯状負極と厚さが $25\ \mu\text{m}$ 、幅が $58.1\ \text{mm}$ の微多孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータとを積層して積層電極体とした。この積層電極体は、その長さ方向に沿って負極を内側にして渦巻き型に多数回巻き回し、最外周セパレータの最終端部をテープで固定して渦巻き式電極体とした。

【 0 0 3 9 】

この渦巻き式電極体の中空部分は、その内径を $3.5\ \text{mm}$ 、外形を $17\ \text{mm}$ に形成した。上述のように作製した渦巻き式電極体を、その上下に絶縁板を設置した状態で、ニッケルメッキが施された鉄製の電池缶に収納し、各リードを導出した後、プロピレンカーボネイトとジエチルカーボネイトとの等容量混合溶媒中に LiPF_6 を 1 モル / 1 の割合で溶解した非水電解液 $5.0\ \text{g}$ を注入し、封をして円筒形リチウムイオン二次電池を作製した。このリチウムイオン二次電池について、100 サイクル後の容量維持率と、直流 $2\ \text{A}$ で 40 分間過充電後の電池を解体し、銅箔の破れの有無を調べた。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 0 】

実施例 2

硫酸銅五水和物 $280\ \text{g/l}$ 、硫酸 $100\ \text{g/l}$ 、塩素イオン $50\ \text{ppm}$ を含む硫酸酸性硫酸銅電解液にヒドロキシエチルセルロース $10\ \text{ppm}$ 、1-メルカプト 3-プロパンスルホン酸ナトリウム $1\ \text{ppm}$ を添加し、電解液温度 55°C 、流速 $0.5\ \text{m/分}$ 、電流密度 $50\ \text{A/dm}^2$ の条件で、製箔した。この時電解液は、電解槽に入る前に活性炭処理塔を通り、電解が終了して電解槽から出た電解液を沸騰させる処理をした後、希望する濃度に調整してまた電解に供するサイクルとした。これによって、厚さ $35\ \mu\text{m}$ と $12\ \mu\text{m}$ の電解銅箔を製箔し、実施例 1 と同じ特性試験を実施した。その結果を表 1 に示す。またこの厚さ $12\ \mu\text{m}$ の銅箔を用いて実施例 1 と同様にリチウムイオン二次電池を製造し、実施例 1 と同様

に 1 0 0 サイクル後の容量維持率と、直流 2 A で 4 0 分間過充電後の電池を解体し、銅箔の破れの有無を調べた。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 1 】

実施例 3

硫酸銅五水和物 2 8 0 g / l、硫酸 1 0 0 g / l、塩素イオン 5 0 p p m を含む硫酸酸性硫酸銅電解液に、平均分子量 3 0 0 0 の低分子量ゼラチン 1 0 p p m、ヒドロキシエチルセルロース 3 p p m、1-メルカプト 3-プロパンスルホン酸ナトリウム 1 p p m を添加し、電解液温度 5 5 ℃、流速 0.3 m / 分、電流密度 5 0 A / d m² の条件で、製箔した。この時電解液は、電解槽に入る前に活性炭処理塔を通り、電解が終了して電解槽から出た電解液を沸騰させる処理をした後、希望する濃度に調整してまた電解に供するサイクルとした。更にこの電解銅箔の電解析出面に、硫酸銅五水和物 2 0 0 g / l、硫酸 6 0 g / l、塩素イオン 4 0 p p m、液温 5 5 ℃ の電解液に、日本シェーリング(株)製カパラシド 2 1 0 のメイキャップ剤 1 0 c c / l、光沢剤(A) 0.5 c c / l、光沢剤(B) を随時補充し添加して、銅光沢めっきを施した。これによって、厚さ 3 5 μ m と 1 2 μ m の電解銅箔を製箔し、実施例 1 と同じ特性試験を実施した。その結果を表 1 に示す。またこの厚さ 1 2 μ m の銅箔を用いて実施例 1 と同様にリチウムイオン二次電池を製造し、実施例 1 と同様に 1 0 0 サイクル後の容量維持率と、直流 2 A で 4 0 分間過充電後の電池を解体し、銅箔の破れの有無を調べた。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 2 】

比較例 1

特開平 7 - 1 8 8 9 6 9 公報に記載の実施例 1 - A の条件で厚さ 3 5 μ m と 1 2 μ m の電解銅箔を製箔し、実施例 1 と同じ特性試験を実施した。その結果を表 1 に示す。またこの厚さ 1 2 μ m の銅箔を用いて実施例 1 と同様にリチウムイオン二次電池を製造し、実施例 1 と同様に 1 0 0 サイクル後の容量維持率と、直流 2 A で 4 0 分間過充電後の電池を解体し、銅箔の破れの有無を調べた。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 3 】

比較例 2

特開平 8 - 5 3 7 8 9 公報に記載の実施例 2 の条件で厚さ $35\ \mu\text{m}$ と $12\ \mu\text{m}$ の電解銅箔を製造し、実施例 1 と同じ特性試験を実施した。その結果を表 1 に示す。またこの厚さ $12\ \mu\text{m}$ の銅箔を用いて実施例 1 と同様にリチウムイオン二次電池を製造し、実施例 1 と同様に 100 サイクル後の容量維持率と、直流 2 A で 40 分間過充電後の電池を解体し、銅箔の破れの有無を調べた。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 4 】

比較例 3

特開 2 0 0 0 - 1 8 2 6 2 3 公報に記載の実施例 1 の条件で厚さ $35\ \mu\text{m}$ と $12\ \mu\text{m}$ の電解銅箔を製造し、実施例 1 と同じ特性試験を実施した。その結果を表 1 に示す。またこの厚さ $12\ \mu\text{m}$ の銅箔を用いて実施例 1 と同様にリチウムイオン二次電池を製造し、実施例 1 と同様に 100 サイクル後の容量維持率と、直流 2 A で 40 分間過充電後の電池を解体し、銅箔の破れの有無を調べた。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 5 】

【表1】

	十点平均粗さ (微細結晶)Rz (μm)	素地山の最小 ピーク間距離 (μm)	常温 抗張力(A) (kg/mm^2)	伸び率 (%)	180°C昇温 気中伸び率 (%)	200°C昇温 気中伸び率 (%)	130°C15時間熱処理後常温 抗張力(B) (kg/mm^2)	伸び率 (%)	常温抗張力の低下 (1-B/A) (%)	100サイクル後の 質量維持率 (%)	過充電後の腐蝕 破れ数 (個)
	(μm)	(μm)	(kg/mm^2)	(%)	(%)	(%)	(kg/mm^2)	(%)	(%)	(%)	(個)
実施例1	1.3	5.2	32	18	24	26	31	19	3.1	95	0
実施例2	2.1	5.0	38	14	18	21	37	15	2.6	91	0
実施例3	1.2	5.4	36	17	22	25	35	18	2.8	95	0
比較例1	2.0	0.8	67	8	23	24	65	8	3.0	71	0
比較例2	2.4	1.2	51	11	9	6	50	11	2.0	62	21
比較例3	1.6	0.5	56	7	26	23	23	26	59.0	78	0

【 0 0 4 6 】

実施例 1 から 3 において、本発明の電解銅箔は 1 0 点平均粗さ R_z が $2.5 \mu\text{m}$ 以下でありながら、素地山の最小ピーク間距離が $5 \mu\text{m}$ 以上であり、常温での結晶組織が微細結晶でありながら、常温抗張力が 40 kg/mm^2 以下であり、常温の伸び率が $35 \mu\text{m}$ 厚さにおいて 1 4 % 以上ある。更に 130°C 、1 5 時間熱処理後の常温抗張力の低下が 1 5 % 以内であり、熱軟化せず、常温から 200°C までの高温雰囲気中での伸び率が増大傾向にあり、且つ 180°C 雰囲気中の伸び率が、 $35 \mu\text{m}$ 厚さにおいて 1 8 % 以上である。これらの特性によって、充放電サイクル寿命と過充電特性が満足するものとなっている。

【 0 0 4 7 】

一方、比較例 1 は 1 0 点平均粗さ R_z は $2.0 \mu\text{m}$ で平滑であり、微細結晶だが、素地山の最小ピーク間距離が $0.8 \mu\text{m}$ であるため、炭素粉である活物質との接触点が少なく接触抵抗が大きくなり、充放電サイクル時の膨張収縮に伴うストレス等により集電体と活物質のとの距離が徐々に大きくなり、一部の活物質が充放電に利用できない電気伝導度になって容量の劣化が起きた。また、常温抗張力が高く、非常に硬い箔であり、常温伸び率も低いため、活物質塗布後に実施されるロール圧延等のプレス平坦化工程で活物質表面に沿った銅箔の変形が十分に起こらず、活物質との接触が悪く、銅箔に一部、亀裂が発生し、容量の劣化、充放電サイクル寿命の低下を招いていた。

【 0 0 4 8 】

比較例 2 は比較例 1 と同様であるが、更に高温雰囲気中の伸び率が低く、常温の値よりも低下する傾向にある。このため、過充電特性テストにおいて、過充電時の発熱による膨張ストレスに耐えられず、銅箔に破れが発生した。

【 0 0 4 9 】

比較例 3 は比較例 1 と同様であるが、 $130^\circ\text{C} \times 15$ 時間熱処理すると常温抗張力が 23 kg/mm^2 まで低下し、再結晶した。このため充放電に伴う活物質の膨張収縮によって、集電体用銅箔に亀裂や破断が発生し、容量の低下、充放電サイクル寿命の低下を招いていた。

【 0 0 5 0 】

【発明の効果】

本発明の電解銅箔は電解銅箔析出面の表面粗さが非常に平滑であり、且つ結晶組織が非常に微細でありながら、常温抗張力が高すぎず、伸び率に優れ、熱処理後でも熱軟化せずに安定した強度を維持し、高温雰囲気中でも伸び率に優れ、二次電池の集電体用銅箔として好適であり、二次電池の充放電サイクルを長寿命化し、過充電特性に優れた特性を発揮するものであり、工業的に優れた効果を有するものである。。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電解銅箔析出面の表面粗さが非常に平滑であり、且つ結晶組織が非常に微細でありながら、常温抗張力が高すぎず、伸び率に優れ、熱処理後でも熱軟化せずに安定した強度を維持し、高温雰囲気中でも伸び率が高い電解銅箔の提供、並びに、この電解銅箔により、充放電サイクルを長寿命化し、過充電時でも破断し難い二次電池の集電体用電解銅箔を提供する。

【解決手段】 電解銅箔析出面の表面粗さが、常温での結晶組織が10点平均粗さR_zにして、2.5μmより小さい微細結晶でありながら、素地山の最小ピーク間距離が5μm以上であり、常温抗張力が40kg/mm²以下であり、且つ130℃、15時間熱処理後の常温抗張力の低下が15%以内であり、熱軟化しないことを特徴とする電解銅箔である。

上記電解銅箔を二次電池集電体用の銅箔として用いることを特徴とする二次電池集電体用銅箔である。

【選択図】 なし

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 2 4 4 7 1
受付番号	5 0 2 0 1 1 3 8 5 8 9
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 1 1 月 2 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年 8月 1日
【特許出願人】	申請人
【識別番号】	300062979
【住所又は居所】	神奈川県横浜市西区岡野 2 丁目 4 番 3 号
【氏名又は名称】	古河テクノリサーチ株式会社
【特許出願人】	
【識別番号】	591056710
【住所又は居所】	東京都千代田区神田錦町 1 丁目 8 番地 9
【氏名又は名称】	古河サーキットフォイル株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 0 0 0 6 2 9 7 9]

1. 変更年月日	2 0 0 0 年 8 月 1 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県横浜市西区岡野 2 丁目 4 番 3 号
氏 名	古河テクノリサーチ株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 9 1 0 5 6 7 1 0]

1. 変更年月日 1 9 9 1 年 3 月 1 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区神田錦町 1 丁目 8 番地 9

氏 名 古河サーキットフォイル株式会社